

534-559

A 1174

45. J.

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

KL. 12 q 10

INTERNAT. KL. C 07 c

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 1956 10

EGESCHRIFT (1 040 562)

F 21079 IV b/12q

ANMELDETAG: 23. AUGUST 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

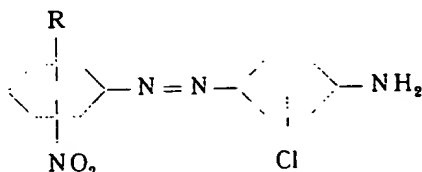
9. OKTOBER 1958

1040562 SOLID, STABLE DIAZONIUM CPDS. which can be used for the production of insol. azo dyestuffs on the fibre, are prep'd by the process of 1008310 but from p-aminoazo cpds of illustrated formula, where R = H, halogen atom, alkyl or alkoxy group — FARBWERKE

HOECHST A.-G., 23.8.56.

d. 260 1

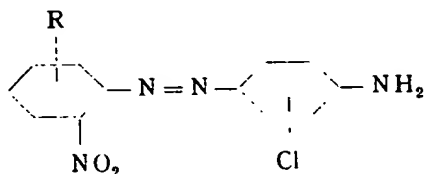
Gegenstand des Patent 1 008 310 ist ein Verfahren zur Herstellung fester, haltbarer Diazoniumverbindungen, welches darin besteht, daß man p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel



worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azo-Gruppe steht und R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

Nach diesem Verfahren erhält man Diazoniumverbindungen, die infolge ihrer guten Löslichkeit und Haltbarkeit mit Vorteil zur Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Bei der Weiterverfolgung dieses Erfindungsgedankens wurde nun gefunden, daß man zu Diazoniumverbindungen von ähnlichen wertvollen Eigenschaften gelangt, wenn man die p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel



worin R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

Die neuen Diazoniumverbindungen können in den bekannten Formen, beispielsweise als Diazoniumsulfate, Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalze oder Diazoniumborfluoride abgeschieden werden. Sie sind in Wasser gut löslich und besitzen eine sehr gute Haltbarkeit.

Die neuen Verbindungen können, mit den gebräuchlichen Einstellmitteln vermischt, zu haltbaren Farbesalzen verarbeitet werden, die zur Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Die als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren dienenden, in der Literatur noch nicht beschriebenen p-Aminoazoverbindungen können nach bekannten Methoden erhalten werden, beispielsweise durch Kuppeln von

Verfahren zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen

Zusatz zum Patent 1 008 310

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Herbert Kracker, Offenbach/M.,
und Dr. Ulrich Dreyer, Offenbach/M.-Bürgel,
sind als Erfinder genannt worden

2

Derivaten mit der o- oder m-Chloranilin-N-methansulfonsäure und anschließende Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe.

Beispiel

27,7 Gewichtsteile 4-Amino-2-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol (Schmelzpunkt 210°C), erhältlich durch Kuppeln von diazotiertem o-Nitranilin mit 3-Chloranilin-N-methansulfonsäure und anschließende hydrolytische Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe, werden mit 100 Volumteilen 17%iger Salzsäure in der Wärme in das Aminhydrochlorid übergeführt. Dann wird die Aminoazoverbindung in 2500 Volumteilen Wasser mit 7 Gewichtsteilen Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, in der üblichen Weise bei Raumtemperatur diazotiert. Durch Erwärmen auf etwa 40°C wird das zum Teil ausgeschiedene Diazoniumchlorid wieder in Lösung gebracht und, soweit erforderlich, die Diazoniumlösung durch Filtration geklärt. Aus der so erhaltenen Lösung wird dann durch Zugabe von 7 Gewichtsteilen Zinkchlorid, gelöst in wenig Wasser, und Kochsalz das Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalz der Aminoazoverbindung abgeschieden. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt stellt ein rötliches, in Wasser gut lösliches Pulver dar, das bei Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit aufweist.

Verwendet man in dem obigen Beispiel an Stelle von Zinkchlorid und Kochsalz 16 Gewichts-

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 040 562

F 21079 IVb/12q

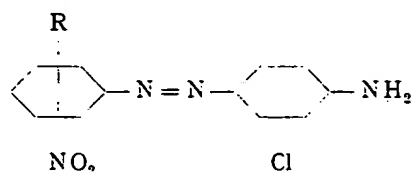
ANMELDETAG: 23. AUGUST 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

9. OKTOBER 1958

1

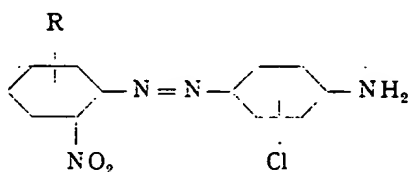
Gegenstand des Patentes 1 008 310 ist ein Verfahren zur Herstellung fester, haltbarer Diazoniumverbindungen, welches darin besteht, daß man p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel



worin die Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zur Azo-
gruppe steht und R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine
Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter
Weise diazotiert und anschließend die entstandenen
Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in
fester Form abscheidet.

Nach diesem Verfahren erhält man Diazoniumver-
bindungen, die infolge ihrer guten Löslichkeit und Halt-
barkeit mit Vorteil zur Herstellung von unlöslichen Azo-
farbstoffen auf der Faser Verwendung finden können.

Bei der Weiterverfolgung dieses Erfindungsgedankens
wurde nun gefunden, daß man zu Diazoniumverbindun-
gen von ähnlichen wertvollen Eigenschaften gelangt,
wenn man die p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen
Formel



worin R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder
Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter Weise
diazotiert und anschließend die entstandenen Diazonium-
verbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form
abscheidet.

Die neuen Diazoniumverbindungen können in den
bekannten Formen, beispielsweise als Diazoniumsulfate,
Diazoniumchlorid-Chlorzink-Doppelsalze oder Diazonium-
borfluoride abgeschieden werden. Sie sind in Wasser gut
löslich und besitzen eine sehr gute Haltbarkeit.

Die neuen Verbindungen können, mit den gebräuch-
lichen Einstellmitteln vermischt, zu haltbaren Färbe-
salzen verarbeitet werden, die zur Herstellung von unlös-
lichen Azofarbstoffen auf der Faser Verwendung finden
können.

Die als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren
dienenden, in der Literatur noch nicht beschriebenen
p-Aminoazoverbindungen können nach bekannten Metho-
den erhalten werden, beispielsweise durch Kuppeln von
diazotiertem o-Nitranilin oder dessen durch ein Halogen-
atom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe substituierten

Verfahren zur Herstellung von festen,
haltbaren Diazoniumverbindungen

Zusatz zum Patent 1 008 310

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Herbert Kracker, Offenbach/M.,
und Dr. Ulrich Dreyer, Offenbach/M.-Bürgel,
sind als Erfinder genannt worden

2

Derivaten mit der o- oder m-Chloranilin-N-methansulfon-
säure und anschließende Abspaltung der Methansulfon-
säuregruppe.

Beispiel

27,7 Gewichtsteile 4-Amino-2-chlor-2'-nitro-1,1'-azo-
benzol (Schmelzpunkt 210°C), erhältlich durch Kuppeln
von diazotiertem o-Nitranilin mit 3-Chloranilin-N-me-
thansulfonsäure und anschließende hydrolytische Ab-
spaltung der Methansulfonsäuregruppe, werden mit
100 Volumteilen 17%iger Salzsäure in der Wärme in das
Aminhydrochlorid übergeführt. Dann wird die Amino-
azoverbindung in 2500 Volumteilen Wasser mit 7 Ge-
wichtsteilen Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, in der
üblichen Weise bei Raumtemperatur diazotiert. Durch
Erwärmen auf etwa 40°C wird das zum Teil ausgeschie-
dene Diazoniumchlorid wieder in Lösung gebracht und,
soweit erforderlich, die Diazoniumlösung durch Filtration
geklärt. Aus der so erhaltenen Lösung wird dann durch
Zugabe von 7 Gewichtsteilen Zinkchlorid, gelöst in wenig
Wasser, und Kochsalz das Diazoniumchlorid-Chlorzink-
Doppelsalz der Aminoazoverbindung abgeschieden. Der
kristalline Niederschlag wird abgesaugt und bei mäßiger
Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt stellt
ein rötliches, in Wasser gut lösliches Pulver dar, das bei
Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit
aufweist.

Verwendet man in dem obigen Beispiel an Stelle von
7 Gewichtsteilen Zinkchlorid und Kochsalz 16 Gewichts-
teile 60%ige Schwefelsäure und 250 Gewichtsteile Natri-

umbisulfat, so erhält man das Diazoniumsulfat, das ebenfalls bei Temperaturen bis zu 40°C eine sehr gute Haltbarkeit aufweist.

In derselben Weise lassen sich die nachstehenden Aminoazoverbindungen in guter Ausbeute in ihre Diazoniumverbindungen überführen und in fester Form abscheiden, die ebenfalls eine gute Haltbarkeit besitzen:

4-Amino-3-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 138 bis 139°C)

4-Amino-3,4'-dichlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 193°C)

4-Amino-2,4'-dichlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 210°C)

4-Amino-4'-methyl-3-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 174°C)

4-Amino-4'-methyl-2-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 214°C)

4-Amino-4'-methoxy-3-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 153°C)

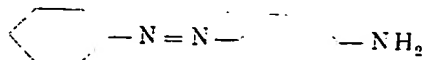
4-Amino-4'-methoxy-2-chlor-2'-nitro-1,1'-azobenzol

(Schmelzpunkt 198 bis 199°C)

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen gemäß Patent 1 008 310, dadurch gekennzeichnet, daß man hier p-Aminoazoverbindungen der allgemeinen Formel

R



NO₂

Cl

worin R Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, in an sich bekannter Weise diazotiert und anschließend die entstandenen Diazoniumverbindungen in an sich bekannter Weise in fester Form abscheidet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 633 461.